



TITLE:

トリアリルエチレン誘導體の合成に就て(續報)

AUTHOR(S):

穴戸, 圭一; 野崎, 一

CITATION:

穴戸, 圭一 ...[et al]. トリアリルエチレン誘導體の合成に就て(續報). 京都大学化研講演集 1949, 17: 138-139

ISSUE DATE:

1949-03-05

URL:

<http://hdl.handle.net/2433/73855>

RIGHT:

トリアリルエチレン誘導體の合成に就て

(續 報)

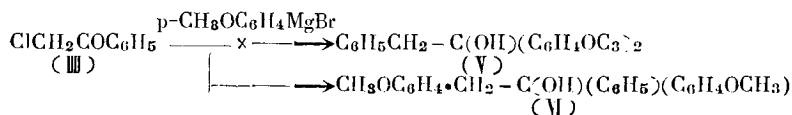
尖戸 圭一・野崎 一

前述のトリアリルエチレン合成法では豫期しない分子内轉位の結果、目的物が得られなかつたのであるが、我々は次にグリニャー反應に於ける分子内轉位現象を利用して1,1-ジ-p-アニル-2-フェニルエチレンの合成を試みた。

茲でグリニャー反應に於ける分子内轉位とゆうのは例へば Petéři 及び Demjén (Ber., 74, 930, (1941))が認めた次の様な事實を云うのである。即ち彼はクロルデスオキシアニソイン(Ⅰ)

$$\text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\cdot\text{CHCl}\cdot\text{CO}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 \xrightarrow{\text{x}} \begin{cases} \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}(\text{OH})(\text{C}_2\text{H}_5)\text{C}_6\text{H}_4\text{OCH}_3 & \text{(Ⅱ)} \\ \text{CH}_3\text{OC}_6\text{H}_4)_2\text{CH}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 & \text{(Ⅲ)} \end{cases}$$

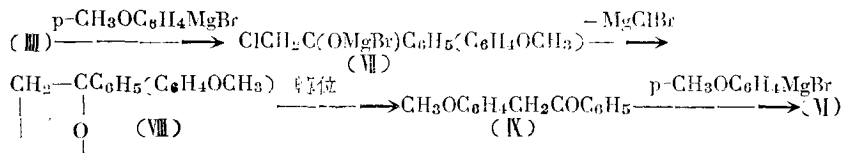
に臭化エチルマグネシウムを作用させ(Ⅱ)式のカルピノールを得ようと計つた。(Ⅱ)を脱水した後メトキシ基を鹼化すれば合成女性ホルモンとして有用なスチルベストロールが得られることは既に知られている。併し、併しに實際にこの反應を行つて見ると(Ⅱ)は出来ないのでその異性體である(Ⅲ)式のカルピノールが生成することが判つた。Petéři はこの反應の機構に就いて何等説明を加えていないが、もし之と同様の分子内轉位がω-クロルアセトフェノン(Ⅳ)と臭化p-アニルマグネシウムとの反應でも起るならば形式的には1,1-ジ-p-アニル-2-フェニル-1-エタノール(Ⅴ)が生成することになる。之を脱水すれば1,1-ジ-p-アニル-2-フェニルエチレンが得られることは文献に記されている。依つて實際にこのグリニャー反應を試みたのに主生成物は融點108~109°Cの結晶で、之は(Ⅴ)の構造を有するものではなく、1,2-ジ-p-アニル-1-フェニル-1-エタノール(Ⅵ)であることが判つた。本カルピノールを脱水すると1,2-ジ-p-アニル-1-フェニルエチレンが得られる。之を前記合成法で分子内轉位の結果生成したものと混融するに融點降下を來たさない。



即ちω-クロルアセトフェノン(Ⅳ)の場合にはクロルデスオキシアニソイン(Ⅰ)に於ける様な炭素基礎骨格の變化は起らないことが判つた。この場合にはケトン基が普通のグリニャー反應を行い、鹽素原子はグリニャー化合物と脱ハロゲン化マグネシウムの下に縮合するものとして反應を説明することも出来る。併し、クロルデスオキシアニソインの反應では同様な考へ方を以てしては、分子内轉位の起る原因を説明することが困難である。

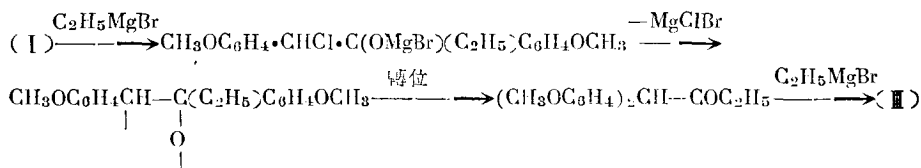
寧ろα-ハロゲン化ケトンのグリニャー反應は一般に次の様な階程を経て起るとした方が正し

い様に思われる。o-クロルアセトフェノンを併に採ると先づグリニャー化合物1-モルがケトン基に作用してクロルヒドリン型化合物(VII)が生成するが直ちにMgClBrを脱離する。そして(VIII)



は分子内轉位に依り結合を平均化して結局ケトン化合物(X)となつて一旦安定化する。茲で分子内轉位に當り、フェニル基とp-アニル基との孰れが移動するかが問題となる。併し例えば Bachmann の混合ピナニールのピナコロン轉位に關する研究其他からしてもp-アニル基はフェニル基よりも轉位し易いものであるから、ケトン化合物としては(X)式のものが生成するであろうと推定される。之は勿論直ちに過剰に存在するグリニャー化合物と反應し、1,2-ジ-p-アニル-1-フェニル-1-エタノール(VI)となる筈である。

斯様な反應機構をクロルデスオキシアニソイン(I)のグリニャー反應に適用すると分子内轉位の起る理由を巧く説明することが出来る。



斯様にα-ハロゲン化ケトンのグリニャー反應では反應過程のうちにハロゲンヒドリンの脱ハロゲン化水素、或いはα-デオールの脱水に於けると酷似した分子内轉位の段階が常に包含されているのではないかと思われる。

尙上記2種の方法に依り製取される1,2-ジ-p-アニル-1-フェニルエチレンのエチレン水素を臭素置換すると既に強い發情作用のあることが知られている1,1-ジ-p-アニル-2-フェニル-2-ブロムエチレンの異性體が生成する筈である。本化合物の生理作用如何は藥物學的に興味深く感ぜられるので、該臭素化反應を試みたが、粘稠な油狀體が生成し、結晶化せしめることが出来ないので精製が困難であり、未だ生體試験は行つていない。

低温タールより内燃機用燃料の製造

(第4報)

舟阪 渡・横川 親雄

低温タールより内燃機用燃料を製造するに際して、先づ解決しなければならぬ事は酸性油の中性油化又は除去の問題である。この問題に對して、従來高肝水素添加分解法に依る中性油